

阳离子交换法浓缩铀同位素的络合剂选择理论

II. UO_2^{2+} 被加速传质研究

吴王锁 邱陵

(兰州大学现代物理系)

本文用大孔磺酸型阳离子交换树脂研究并确认了树脂相 U(IV) 、 Ti(IV) 、 Fe(II) 以及液相中 H_2SO_4 、 HCl 、六种羧酸对 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换过程的加速作用。肯定了内扩散系数和滞留时间对应规律的普遍性;明确了阴离子的加速效应次序;用吸附双电层理论解释了阴离子加速传质效应的起因,并对 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换的起始阶段作了理论分析。

关键词 UO_2^{2+} 离子交换, 交换动力学, 加速传质, 铀同位素浓缩。

文献[1]报道了 $^{235}\text{UO}_2^{2+}-^{238}\text{UO}_2^{2+}$ 交换是阳离子交换法浓缩铀同位素时传质的主要通道,就粒内自扩散系数而言,此过程和 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换过程相接近。因此,研究和加速 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换就成为阳离子交换法浓缩铀同位素的关键问题之一。

作者曾报道了树脂相中存在的某些阳离子如 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、稀土等对 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换过程的加速效应及机制^[2,3]。溶液中存在某种二元羧酸时也显示出加速 UO_2^{2+} 传质的作用。本文针对浓缩铀同位素的阳离子交换法之实际情况,以两种大孔磺酸型离子交换树脂,对 U(IV) 、 Ti(IV) 、 Fe(II) 以及 HCl 、 H_2SO_4 、羟基羧酸、二元羧酸等对 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换的加速作用作了系统的研究,得到的结论及规律用吸附双电层结构理论^[4]作了满意的解释。

实 验

实验采用浅床吸附法^[5]。用孔结构和交联度各不相同的两种国产聚苯乙烯磺酸型大孔树脂QS-925($\times 10$) (编号No.1)和QS-209($\times 8$) (编号No.2),匀选后的 H^+ 型树脂直径分别为 $(46 \pm 3) \times 10^{-4}\text{cm}$ 和 $(52 \pm 2) \times 10^{-4}\text{cm}$,实验温度为 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

当研究阳离子的加速效应时,预先将一定酸度和浓度的某种阳离子〔如 U(IV) 、 Fe(II) 或 Ti(IV) 〕溶液通过浅床,平衡后用无水乙醇冲洗净树脂表面,然后在上述溶液中加入微量 UO_2^{2+} ,使浓度为 $7.8 \times 10^{-3}\text{M}$ 作为吸附剂。吸附一定时间后用无水乙醇冲洗净树脂表面,以 $3\text{N}\text{NH}_4\text{Cl}$ 洗下 UO_2^{2+} ,偶氮胂Ⅲ比色测定 UO_2^{2+} 。 Fe(II) 、 Ti(IV) 不影响 UO_2^{2+} 的测定, U(IV) 需定量分离,为此需在浅床下端连接数厘米高的阳交换床,当 $3\text{N}\text{NH}_4\text{Cl}$ 流洗时可定量分离 U(IV) 和 UO_2^{2+} 。

当研究羧酸的加速效应时,除有关的溶液中加入一定量的羧酸外,其余操作同上。

阳离子的交换效应

1. U(IV) 不同 U(IV) 负载率〔 $\phi_{\text{U(IV)}}$ 〕时的 $Bt-t$ 曲线如图1所示。从图1中求得得到的

1986年10月29日收到。

• “—”代表树脂相。

B 、 $\bar{D}$ 及 $\tau_d^{[1]}$ 列入表1中。

表1 不同U(IV)负载率时的 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换动力学参数

树脂号: No.1; $C_{\text{UO}_2^{2+}}=7.80 \times 10^{-3} \text{M}$; $T=25 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

$\phi_{\text{U(IV)}}, \%$	pH	B, s^{-1}	$\bar{D}, \text{cm}^2/\text{s}$	τ_d, s
0	1.15	1.50×10^{-2}	8.0×10^{-9}	29.0
25.5	1.05	2.61×10^{-2}	1.40×10^{-8}	20.5
29.3	1.02	2.73×10^{-2}	1.46×10^{-8}	20.6
36.7	1.00	2.78×10^{-2}	1.48×10^{-8}	20.0
41.6	1.02	2.80×10^{-2}	1.50×10^{-8}	20.2

对 $\phi_{\text{U(IV)}}=0$ 时的 $Bt-t$ 图,其起始部分的曲线可归结为液膜扩散所致^[1]。当 $\phi_{\text{U(IV)}}=25.5-29.3\%$ 时,由液膜扩散的主控阶段大为缩减,且出现了停止交换的一段“死时间”;同时扩散常数 B 明显增加。当 $\phi_{\text{U(IV)}} \geq 36.7\%$ 时,由液膜扩散主控的阶段完全消失,经过“死时间”后即开始粒内扩散。由上述可见, U(IV)明确地显示出包括交换的起始阶段和粒内扩散阶段的加速作用。

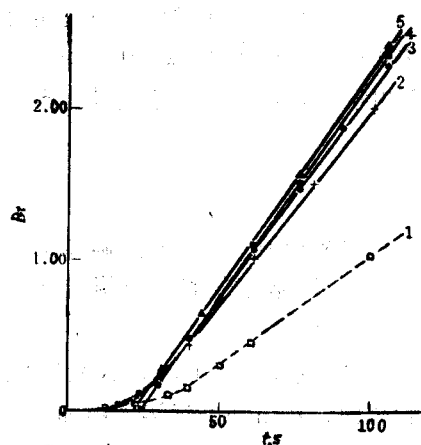


图1 不同U(IV)负载率时 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换过程中 UO_2^{2+} 的 $Bt-t$ 图

树脂号: No.1; $T=25 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

- 1— $\phi_{\text{U(IV)}}=0$; 2— $\phi_{\text{U(IV)}}=25.5\%$;
3— $\phi_{\text{U(IV)}}=29.3\%$; 4— $\phi_{\text{U(IV)}}=36.7\%$;
5— $\phi_{\text{U(IV)}}=41.6\%$ 。

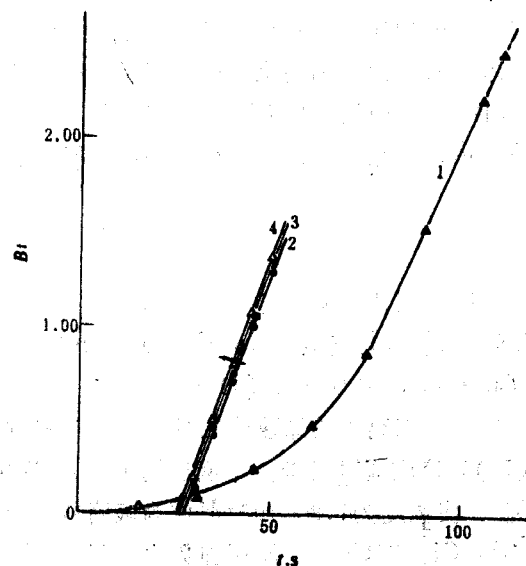


图2 不同Ti(IV)负载率时 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换过程中 UO_2^{2+} 的 $Bt-t$ 图

树脂号: No.2; $T=25 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

- 1— $\phi_{\text{U(IV)}}=0$; 2— $\phi_{\text{U(IV)}}=17.3\%$;
3— $\phi_{\text{U(IV)}}=25.6\%$; 4— $\phi_{\text{U(IV)}}=33.3\%$ 。

2. Ti(IV) 实验结果见图2和表2。同样,在Ti(IV)存在下, $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换过程在经过较短的“死时间”后立即开始了粒内扩散,它的加速作用是可以确认的。

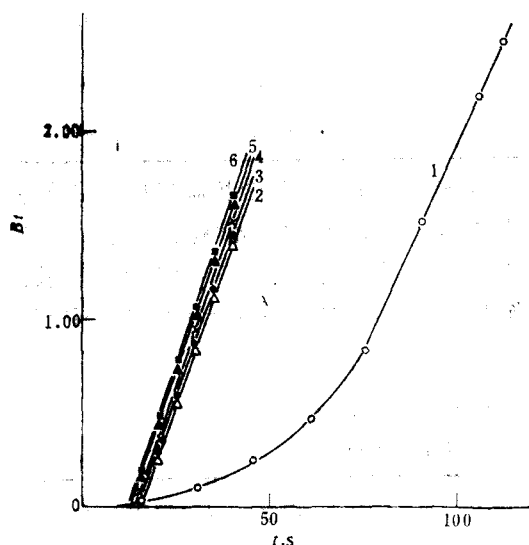
表2 不同Ti(IV)负载率时的 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换动力学参数树脂号: No. 2; $T=25\pm 1^\circ\text{C}$ 。

$\phi_{\text{Ti(IV)}}, \%$	$C_{\text{UO}_2^{2+}}, M$	pH	$B, 1/s$	$\bar{D}, \text{cm}^2/s$	τ_d, s
0	3.90×10^{-3}	1.15	4.50×10^{-2}	3.1×10^{-8}	56
17.3	1.95×10^{-3}	1.51	5.89×10^{-2}	4.0×10^{-8}	28
25.6	1.95×10^{-3}	1.48	5.92×10^{-2}	4.1×10^{-8}	28
33.3	1.95×10^{-3}	1.50	5.98×10^{-2}	4.1×10^{-8}	28

3. Fe(I) 实验结果见图3和表3, 得到了和U(IV)、Ti(IV)同样的结论。

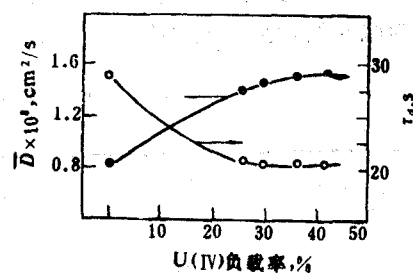
表3 不同Fe(II)负载率时的 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换动力学参数树脂号: No. 2; $T=25\pm 1^\circ\text{C}$ 。

$\phi_{\text{Fe(II)}}$	$C_{\text{UO}_2^{2+}}, M$	pH	$B, 1/s$	$\bar{D}, \text{cm}^2/s$	τ_d, s
0	3.90×10^{-3}	1.15	4.50×10^{-2}	3.1×10^{-8}	56
16.4%	1.95×10^{-3}	1.50	5.45×10^{-2}	3.7×10^{-8}	16
25.9%	1.95×10^{-3}	1.50	5.58×10^{-2}	3.8×10^{-8}	15
35.1%	1.95×10^{-3}	1.52	5.68×10^{-2}	3.9×10^{-8}	14
47.9%	1.95×10^{-3}	1.49	5.75×10^{-2}	3.9×10^{-8}	13
54.8%	1.95×10^{-3}	1.50	5.78×10^{-2}	4.0×10^{-8}	13

图3 不同Fe(II)负载率时 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换过程中
 UO_2^{2+} 的 $Bt-t$ 图树脂号: No. 2; $T=25\pm 1^\circ\text{C}$ 。

1— $\phi_{\text{Fe(II)}}=0$; 2— $\phi_{\text{Fe(II)}}=16.4\%$;
 5— $\phi_{\text{Fe(II)}}=25.9\%$; 4— $\phi_{\text{Fe(II)}}=35.1\%$;
 3— $\phi_{\text{Fe(II)}}=47.8\%$; 6— $\phi_{\text{Fe(II)}}=54.8\%$ 。

从图1—3可知, 随着阳离子负载率的增加, $\bar{D}$ 依次上升而 τ_d 随之减少并趋于一极限值。把不同负载下的 $\bar{D}$ 对 τ_d 作图, $\bar{D} \sim \tau_d$ 的对应关系再次被肯定^[4], 结果见图4、图5及图6。

图4 U(IV)加速 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换过程中
的 $\bar{D} \sim \tau_d$ 关系

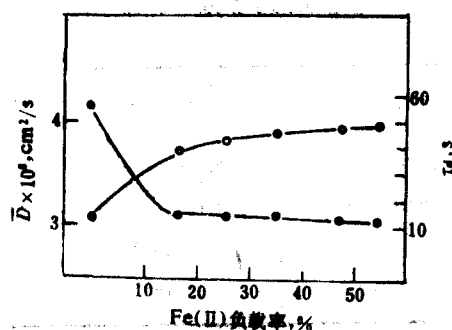


图5 Fe(II)加速 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换过程的 $\bar{D} \sim \tau_d$ 关系

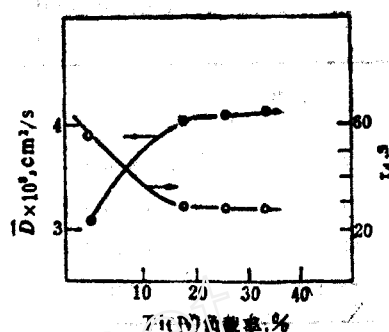


图6 Ti(IV)加速 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换过程的 $\bar{D} \sim \tau_d$ 关系

无机酸和羧酸的加速效应

溶液中无机酸和羧酸的性质及浓度对 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换过程中显著影响,图7和表4是不同浓度下盐酸和硫酸的 $Bt-t$ 图及相应的求算结果。

表4 浓度不同的HCl, H_2SO_4 介质中 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换的动力学参数
树脂号: No.2; $T=25\pm 1^\circ\text{C}$ 。

介质	酸浓度	$B, 1/\text{s}$	$\bar{D}, \text{cm}^2/\text{s}$	τ_d, s
HCl	pH=1.15	4.50×10^{-2}	3.1×10^{-8}	56
	0.50 M	8.80×10^{-2}	6.0×10^{-8}	3.5
H_2SO_4	pH=1.15	5.14×10^{-2}	3.52×10^{-8}	30
	0.15 M	9.11×10^{-2}	6.2×10^{-8}	2.4

对pH=1.15的稀盐酸, $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换经历了液膜扩散主控、混合控制和粒内扩散为主控的三个阶段^[1]; 对0.5N HCl, $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换是在仅经过了5秒的“死时间”后立即开始粒内扩散的, 且内扩散系数增加了一倍; 对稀硫酸, 它和稀盐酸不同, 它不存在液膜扩散, 而是在30秒“死时间”后立即开始粒内扩散的。当 H_2SO_4 浓度增加到0.15M时, “死时间”缩减为原来的1/12, 而 $\bar{D}$ 值增加了80%。

表5 Fe(II)和HCl, H_2SO_4 对 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换的加速效应
树脂号: No.2; $C_{\text{UO}_2^{2+}}=1.95 \times 10^{-3}\text{M}$; $T=25\pm 1^\circ\text{C}$ 。

$\phi_{\text{Fe(II)}}, \%$	介质	酸度, M	$B, 1/\text{s}$	$\bar{D}, \text{cm}^2/\text{s}$	τ_d, s
0	HCl	0.50	8.8×10^{-2}	6.0×10^{-8}	3.5
35.1			0.109	7.5×10^{-8}	2.2
0	H_2SO_4	0.15	9.11×10^{-2}	6.2×10^{-8}	2.4
35.1			0.158	1.1×10^{-7}	1.7

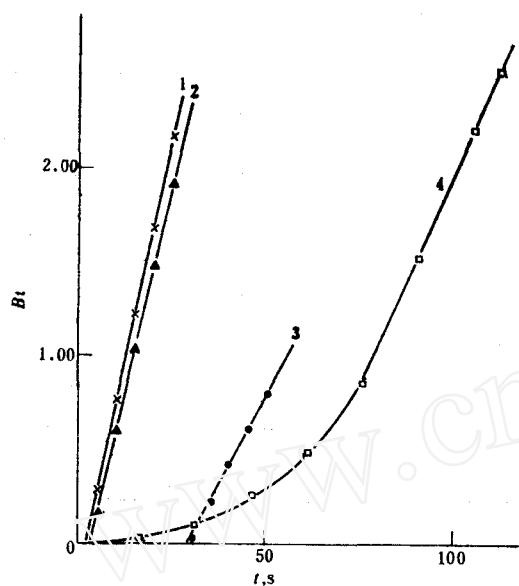


图7 浓度不同的HCl, H₂SO₄介质中UO₂²⁺-H⁺交换时UO₂²⁺的Bt-t图

1——0.15MH₂SO₄, 2——0.5MHCl;
3——H₂SO₄, pH=1.15; 4——HCl, pH=1.15。

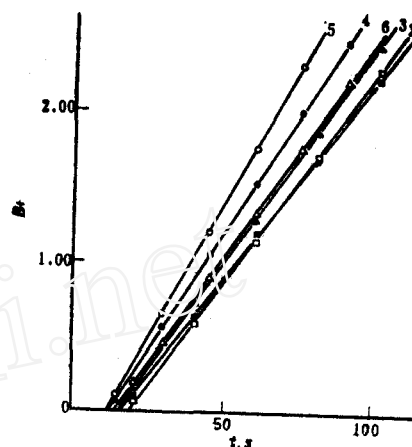


图8 $\overline{\text{U(IV)}}$ 存在下六种羧酸对UO₂²⁺-H⁺交换时UO₂²⁺的Bt-t图之影响

1——酒石酸, 2——柠檬酸,
3——三氯乙酸, 4——丁二酸,
5——丙二酸, 6——溴代丁二酸。

如树脂中还存在阳离子作为加速离子, 则联合的加速效应更为显著, 表5列出了负载率为35.1%的Fe(Ⅱ)的联合加速效应。

羧酸对UO₂²⁺-H⁺加速传质作用是在树脂中存在阳离子的条件下进行对比研究的。

1. $\overline{\text{U(IV)}}$ -六种羧酸加速效应的比较结果见图8和表6。

表6 $\overline{\text{U(IV)}}$ 存在下, 羧酸对UO₂²⁺-H⁺交换的加速效应
树脂号: No.2; $\phi_{\text{U(IV)}}=39.3\%$; $C_{\text{UO}_2^{2+}}=3.90 \times 10^{-3}\text{M}$; $T=25 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

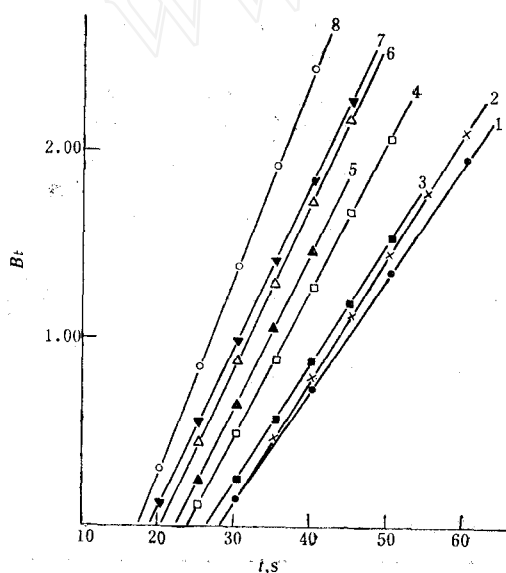
羧酸	酸浓度, M	pH	B, 1/s	$\overline{D}$, cm ² /s	τ_d , s
酒石酸	0.050	1.54	2.70×10^{-2}	1.45×10^{-8}	16.8
柠檬酸	0.050	1.54	2.80×10^{-2}	1.50×10^{-8}	19.5
三氯乙酸	0.050	1.53	2.93×10^{-2}	1.57×10^{-8}	15.0
溴代丁二酸	0.050	1.16	2.95×10^{-2}	1.58×10^{-8}	16.0
丁二酸	0.050	1.55	3.25×10^{-2}	1.74×10^{-8}	13.0
丙二酸	0.050	1.52	3.75×10^{-2}	2.01×10^{-8}	12.8

2. $\overline{\text{Ti(IV)}}$ -六种羧酸的对比研究结果见图9及表7。另附有相同pH下的HCl和H₂SO₄的结果以资比较。

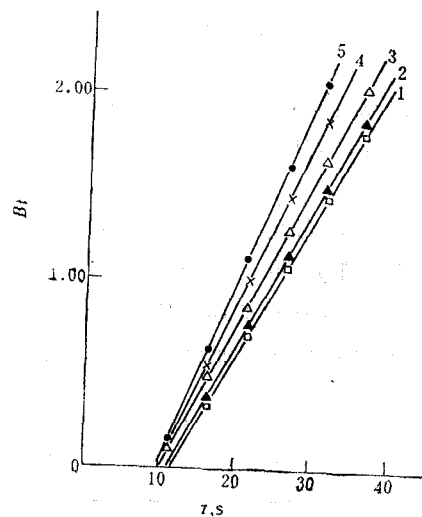
3. $\overline{\text{Fe(II)}}$ -五种羧酸加速效应的结果见图10及表8。

表7 $\overline{\text{Ti(IV)}}$ 存在下, 羧酸对 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换的加速效应树脂号: No.2; $\phi_{\text{Ti(IV)}}=33.3\%$; $C_{\text{UO}_2^{2+}}=1.95\times 10^{-3}\text{M}$, $T=25\pm 1^\circ\text{C}$.

羧酸	酸浓度, M	pH	B , 1/s	$\bar{D}$, cm^2/s	τ_d , s
盐酸	(pH 1.50)	1.50	5.98×10^{-2}	4.1×10^{-8}	28
草酸	0.0010	1.50	6.00×10^{-2}	4.1×10^{-8}	27
硫酸	(pH 1.50)	1.50	6.50×10^{-2}	4.5×10^{-8}	28
酒石酸	0.050	1.51	8.00×10^{-2}	5.5×10^{-8}	22
柠檬酸	0.050	1.50	8.14×10^{-2}	5.6×10^{-8}	22
三氯乙酸	0.030	1.50	8.55×10^{-2}	5.9×10^{-8}	21
丁二酸	0.050	1.50	9.27×10^{-2}	6.4×10^{-8}	19.6
丙二酸	0.050	1.48	0.109	7.5×10^{-8}	17.5

图9 $\overline{\text{Ti(IV)}}$ 存在下六种羧酸对 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换时 UO_2^{2+} 的 $Bt-t$ 图之影响

- 1— HCl , pH=1.5; 2— H_2SO_4 , pH=1.5;
 3—草酸, 0.0010M; 4—酒石酸, 0.050M;
 5—柠檬酸, 0.050M; 6—三氯乙酸, 0.030M;
 7—丁二酸, 0.050M; 8—丙二酸。

图10 $\overline{\text{Fe(II)}}$ 存在下五种羧酸对 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换过程中 UO_2^{2+} 的 $Bt-t$ 图之影响

- 1—酒石酸; 2—柠檬酸;
 3—三氯乙酸; 4—丁二酸;
 5—丙二酸。

从上述结果可以看出, 羧酸在不同阳离子存在下的 τ_d 和 $\bar{D}$ 的关系仍然成立。

以上所研究的几种羧酸加速效应的次序为: 丙二酸 > 丁二酸 > 溴代丁二酸 > 三氯乙酸 > 柠檬酸 > 酒石酸 > 草酸 (溴代丁二酸, 草酸相应为 $\overline{\text{U(IV)}}$ 与 $\overline{\text{Ti(IV)}}$ 作加速离子时的对比研究结果)。

这一次序和以流洗法用 Mn^{2+} 为加速阳离子得到的结果一致^[6]。

表8 Fe(II) 存在下, 羧酸对 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换的加速效应
树脂号, No.2; $\phi_{\text{Fe(II)}}=35.1\%$; $C_{\text{UO}_2^{2+}}=1.95 \times 10^{-3}\text{M}$; $T=25 \pm 1^\circ\text{C}$.

羧 酸	酸 浓 度, M	pH	B, 1/s	$\bar{D}$, cm^2/s	τ_d , s
酒 石 酸	0.050	1.50	7.28×10^{-2}	5.0×10^{-8}	11.5
柠 檬 酸	0.050	1.50	7.40×10^{-2}	5.1×10^{-8}	11.0
三 氯 乙 酸	0.050	1.48	7.71×10^{-2}	5.3×10^{-8}	10.0
丁 二 酸	0.050	1.49	8.67×10^{-2}	5.9×10^{-8}	9.5
丙 二 酸	0.050	1.50	9.40×10^{-2}	6.4×10^{-8}	9.5

理 论 探 讨

有关阳离子加速作用之起因及对应规律的理论解释见文献[3—4], 下面主要从理论方面考察阳离子的加速效应。

大孔离子交换树脂具有发达的内、外表面, 溶液中的阴离子将在树脂的内、外壁上作二级吸附, 形成双电外层(内层是阳离子), 如果阴离子浓度很低, 或吸附力弱, 则双电层效应可以忽略。这时 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换过程起始阶段的 UO_2^{2+} 在两相界面处的浓度分布和趋向如图11(a) I 所示, 曲线上的每一点表示某一位置(横轴)和浓度的 UO_2^{2+} 化学种。

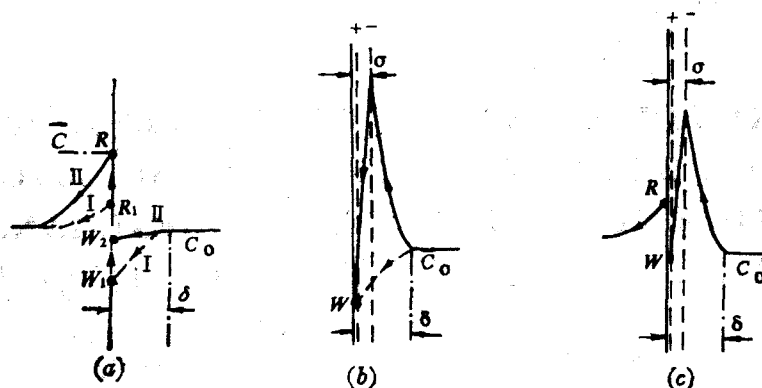


图11 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换过程中 UO_2^{2+} 的传质

δ ——液膜厚; σ ——吸附双电层厚。

UO_2^{2+} 主要籍液膜内的浓差扩散输送到树脂壁液相一侧(W), 随即局部脱水进入到树脂壁固相一侧(R), 继之以粒内扩散。在起始阶段, 液膜内浓差很大而树脂相表层和内层间的浓差很小, 传质主要依靠液膜内的浓差扩散, 显然液膜扩散为主控因素。随着过程的进行, 液膜内浓差缩小而树脂相内的浓差增大, 逐步发展为联合控制阶段; 最后, 液膜内浓差消失而进入粒内扩散阶段, 如图11(a)中的II所示。稀盐酸条件下的 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换就是这种情况, 相应的 $Bt-t$ 关系见图1中曲线I。

如果阴离子浓度足够高, 或其吸附力相当强, 则吸附双电层的存在会加速 UO_2^{2+} 在液相内的传质。图11(b)表示了这种情况下起始阶段 UO_2^{2+} 的浓度分布和趋向; 溶液本体中的 UO_2^{2+} 受表面阴电荷的库仑力快速趋集到双电外层, 然后在双电层内很高的浓度梯度下输送到树脂壁液相一侧(W), 以这两个快过程代替了虚线表示的液膜内浓差扩散的慢过程; W所示的 UO_2^{2+}

因受双电外层的束缚,在未构成稳定的双电层之前,它不能由 W 进入 R , W 和 R 各表示界面一侧处的 UO_2^{2+} 化学种。 UO_2^{2+} 的这一段“充电时间”就相应于 $Bt-t$ 图上的“死时间”;当双电层有足够的场强时,如 $0.5NHCl$ 、 $0.15MH_2SO_4$ 的情况,“死时间”缩短到数秒钟;而对 pH 1.15的稀硫酸,由于 SO_4^{2-} 和双电内层的阳离子 H^+ 间的键强度比 Cl^- 的大,双电层的作用仍显示到使液膜扩散的主控过程消失的程度,只是 τ_d 延长到30秒。

当树脂中存在 $U(IV)$ 、 $Ti(IV)$ 或 $Fe(II)$ 阳离子,溶液中存在羧酸时,这些金属离子以及 H^+ 将一起充当双电内层的离子,由于它们和羧酸根都能形成足够稳定的键,可以预计这些羧酸根都将被吸附而形成双电外层。这就解释了这种情况下所有的 $Bt-t$ 图都是交于时间坐标的直线,液膜扩散过程可以忽略。

如果是二元羧酸,就会形成 UO_2^{2+} 的中性分子 * ,后者由 W 进入 R 时不会遭到库仑场的作用而提前进行,因而 τ_d 值较小。

至于阴离子使 UO_2^{2+} 粒内扩散加速的原因和阳离子一样,也可用吸附双电层的理论解释,即 UO_2^{2+} 在频繁地越过双电层时,一方面会引起结构(水合数改变、键的断裂等)的改变而影响扩散过程的活化熵,又会接收多余的表面能而降低过程的活化能,按绝对速度理论,两者都将导致 $\bar{D}$ 的改变,但活化能的因素是主要的,因而加速了内扩散过程。

参 考 文 献

- [1] 吴王锁等,铀和铀同位素的离子交换过程的研究,待发表。
- [2] 贾东方等,高等学校化学学报,4(1),19(1983)。
- [3] 邱陵等,化学学报,Vol.44,27(1986)
- [4] 邱陵等,化学学报,42,1138(1984)。
- [5] Boyd, G.E. et al., J. Am. Chem. Soc., 69, 2838(1947)。
- [6] 邱陵等,高等学校化学学报,6(12),1045(1985)。

A. THEORY FOR SELECTING THE COMPLEXING AGENT FOR THE ENRICHMENT OF URANIUM ISOTOPES WITH A PROCESS OF CATIONIC EXCHANGE

II. STUDY ON MASS TRANSFER OF ACCELERATED UO_2^{2+}

WU WANGSUO

QIU LING

(Morden Physics Department, Lanzhou University)

ABSTRACT

The accelerative effect on the $UO_2^{2+}-H^+$ exchange process exerted by the presence of $U(IV)$ or $Ti(IV)$ or $Fe(II)$ in resin phase and H_2SO_4 , HCl and six kinds of carboxylic acid in liquid phase is studied and confirmed with macroreticular sulfonic ion exchange resin in this paper. The correspondence of inner diffusion coefficient $\bar{D}$ with detained time is verified as an universal rule; the order of accelerative effect exerted by anionic ion is clarified; the cause of accelerative effect exerted by anionic ion is explained by adsorption double layer theory and theoretical analysis for the initial stage during the $UO_2^{2+}-H^+$ exchange process is given.

Key words UO_2^{2+} ionic exchange, Exchange Kinetic, Accelerative mass transfer, Uranium isotope enrichment.

• UO_2^{2+} 和丁二酸形成七员环中性体的讨论见文献[6]。 UO_2^{2+} 和草酸极易生成负性络合物,因而草酸的加速作用不显著,见图9。